

我国氟化钠生产技术的现状及发展趋势

徐建国 周贞锋 应盛荣

(衢州市鼎盛化工科技有限公司 浙江衢州 324000)

摘要: 介绍了我国氟化钠的市场需求现状和生产技术现状, 并对氟化钠的现有工业化生产技术进行总结和比较, 着重介绍了氟硅酸全循环法生产工艺技术新成果, 认为该成果用于磷肥厂处理含氟尾气有很好的经济和环保价值。

关键词: 氟化钠 工艺技术 氟硅酸 磷肥

1、引言

氟化钠是一种离子化合物, 化学式为 NaF 。室温下为无色晶体或白色固体, 无臭味。其晶体结构类似氯化钠, Na^+ 及 F^- 离子占八面体配位。熔点 993°C , 沸点 1695°C , 密度 $2.558 \text{ 克/厘米}^3(41^\circ\text{C})$ 。氟化钠微溶于水, 温度升高对溶解度影响不大。如 100 克的水 0°C 时能溶解氟化钠 4 克, 100°C 时也只能溶解 5 克。水溶液呈弱碱性^[1]。

氟化钠 (NaF) 是一种重要的化工原料, 用途十分广泛, 它是许多氟化合物中氟离子的主要来源。与氟化钾相比, 它不但价格便宜, 也较少发生潮解。主要用途: 作为制造其它氟化物的原料; 用作于农业杀虫剂、杀菌; 也作为木材防腐剂、水处理剂、轻金属氟盐处理剂、冶炼精炼保护剂、核工业中用作 UF_3 吸附剂; 钢和其它金属的清洗液, 助焊剂及焊剂; 陶瓷、玻璃及搪瓷的熔剂和遮光剂, 制革工业的生皮和表皮处理剂; 胶合剂的防腐剂; 在黑色金属表面处理中作磷化促进剂, 使磷化液稳定, 改良磷化膜性能; 在密封材料和刹车片生产中作为添加剂, 起增加耐磨度的作用; 在机械刀具镶钢中作助焊剂, 增加焊接强度; 在混凝土中作为添加剂, 增强

混凝土的耐腐蚀性。

2、氟化钠生产状况

2.1、市场需求现状和趋势

近几年来，由于国内氟化钠使用行业的快速发展，氟化钠的需求也得到较快增长，在冶炼精炼、耐磨材料、黑色金属表面处理、陶瓷和玻璃制造等行业都有明显增长，但在农业杀虫剂杀菌剂、木材防腐剂等方面基本上已被其它原料代替。由于各行业对原材料的要求越来越高，氟化钠产品在市场细分中也呈多样化需求的发展态势。2009 国内市场对氟化钠的需求量约为 8 万吨。

中国每年出口小部分氟化钠；从氟化钠的出口价格看，2007 年为 584.1 美元/吨，2008 年涨到 901.3 美元/吨，2009 年因世界金融危机的影响价格回落至 710 美元/吨，但还比 2007 年高；根据《中国化工信息》的统计数据，2009 年氟化钠出口为 6066 吨。

2.2、生产企业及产能

目前我国有氟化钠生产企业 40 多家，生产规模在 5000 吨以上的生产企业有十多家，最大产能 10000 吨；但由于近几年磷肥企业加大了氟资源的回收利用，一些磷肥厂也开始生产氟化钠，这部分的产能未能掌握；根据抽样调查，截止 2009 年底国内氟化钠的年生产能力已超过 10 万吨。下表为氟化钠国内主要生产企业及其产能：

表 1 氟化钠国内主要生产企业产能情况

序号	生产厂（公司）	产能 a/t	备注
1	湖南攸县盛发精细化工有限公司	6000	
2	湖南攸县新星精细化工厂	6000	
3	湖南攸县龙江化工厂	4000	
4	株洲氟化钠厂	2000	
5	湖南攸县湘永精细化工厂	5500	
6	湖南株洲攸县旭日精细化工厂	3000	
7	株洲升阳精细化工有限责任公司	3000	
8	武汉市华创化工有限公司	6000	
9	江西景德镇乐平市佳宏化工有限公司	10000	
10	开封恒兴精细化工有限公司	4000	
11	甘肃省金昌博瑞宏精细化工有限公司	5000	
12	甘肃白银氟化盐有限责任公司	3000	
13	滨州市翱翔化工有限公司	10000	
14	湖北省云梦县华忠精细化工有限公司	5000	
15	济南化工厂分厂	600	试剂级
16	株洲升阳精细化工有限责任公司	3000	
17	平顶山煤业集团开封东大化工有限公司	2000	
18	合计	7.81 万吨	（未不完全统计）

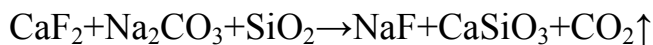
3、技术现状

氟化钠的生产方法有熔浸法、氢氟酸中和法、氟化铵纯碱法、氟硅酸钠纯碱法。各生产企业根据自己的资源配置，因地制宜采用了不同的生产工艺，目前国内生产企业主要是采用了氟硅酸钠纯碱法工艺。现将各种生产方法简介如下：

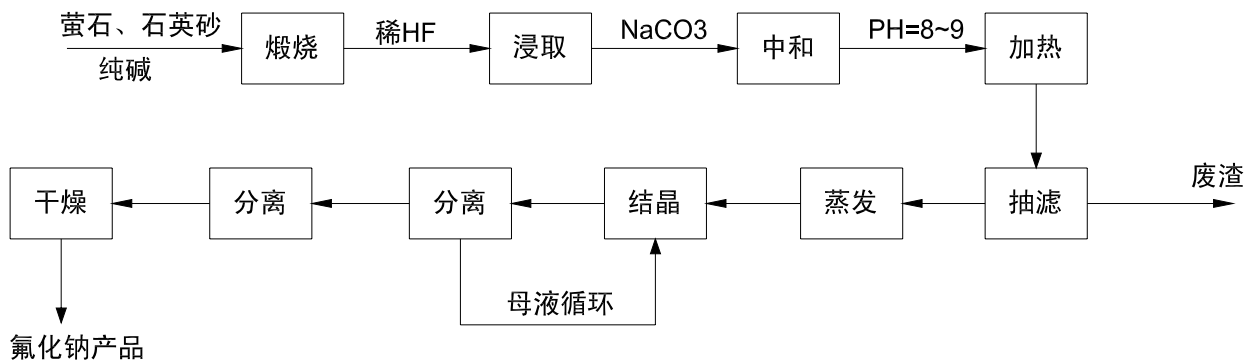
3.1. 熔浸法^[2]

该法是氟化钠最早的生产方法，即将萤石、纯碱和石英砂在高温下 (~900 °C) 煅烧，然后用水浸取，再经蒸发、结晶、干燥后即得成品。

其化学反应式：



该法的工艺流程框图如下：



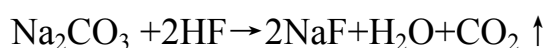
此工艺对原料要求低，原料价格便宜；但产品的生产成本却不低，这主要是该工艺有以下缺点：一是物料反应不完全，收率不高；二是氟化钠在水中的溶解度很小，且随温度变化不大，导致浸取率很低；三是煅烧温度高，造成烧结块坚硬，不易粉碎，也造成浸取困难；四是能耗太高，导致生产成本居高不下；五是生产过程环境污染较大。

该法已基本淘汰。

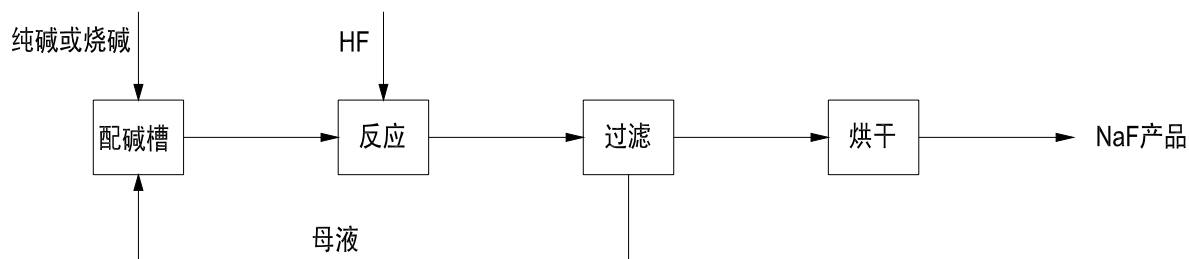
3.2 氢氟酸中和法

中和法是用纯碱或烧碱中和氢氟酸制得氟化钠，方法是：向铅制反应釜中加入 40%氢氟酸，再慢慢加入纯碱或烧碱液中和，直到反应液呈中性为止。然后经结晶，离心脱水、烘干即得产品。

反应式为：



工艺流程框图如下：

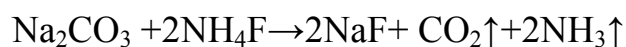


中和法也是较常采用的方法，是一条较成熟的工艺。流程简单，产品质量稳定。但存在设备腐蚀严重的问题。因此对设备材质的要求很高；由于中和法使用氢氟酸或氟化氢做原料，生产成本较高，在现阶段已缺乏市场竞争力。

3.3. 氟化铵纯碱法

将纯碱和氟化铵分别溶解后按比例混合，并将混合物加热，升温至 300℃，搅拌，直到把氨除尽为止。

其反应式如下：



该工艺优点是工艺简单。最大缺点就是生产成本太高，目前氟化铵的

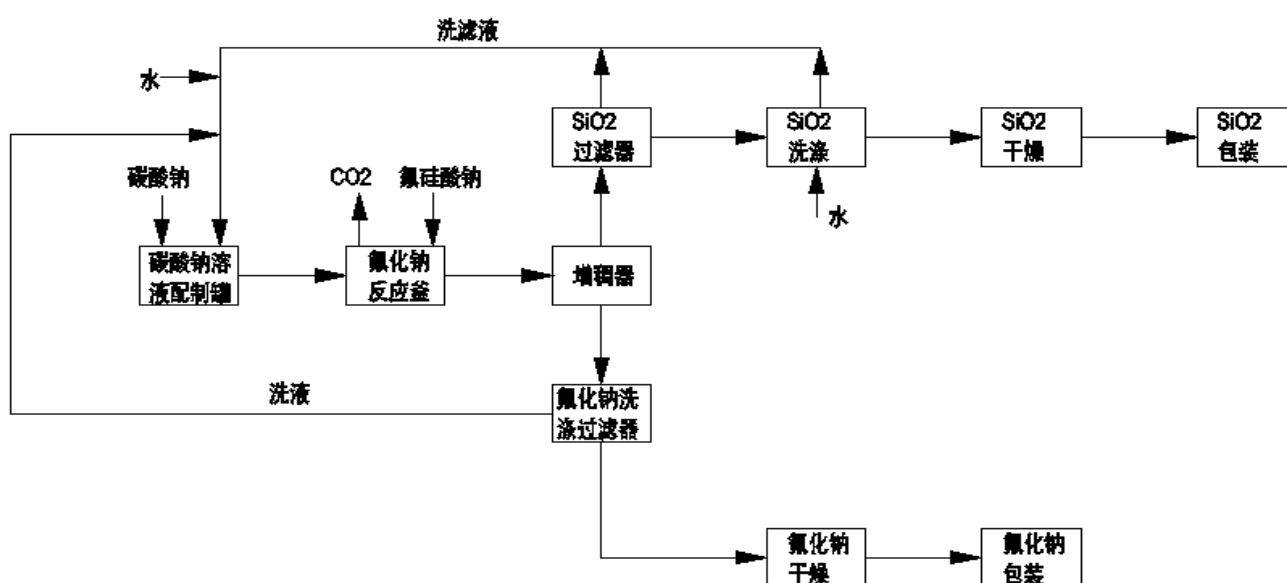
价格远高于氟化钠。

3.4. 氟硅酸钠纯碱法

此法是用纯碱和氟硅酸钠反应制得无色晶体状氟化钠。

其反应式如下： $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 \rightarrow 6\text{NaF} \downarrow + 2\text{CO}_2 \uparrow + \text{SiO}_2$

工艺流程框图如下：



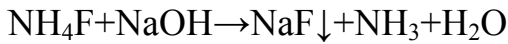
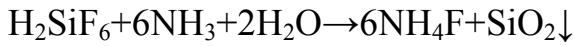
该工艺生产的产品外观好，质量也好。原料多采用磷肥厂的副产品氟硅酸钠，价格较低并容易购得。生产过程化学反应温和，设备的腐蚀问题较前几种方法要小得多。工艺条件控制得好时，二氧化硅质量接近白炭黑，可作为低档次的白炭黑出售。“三废”排放方面，除了有二氧化碳气体逸出，无其它废水和固废排出，属环境友好型的生产工艺。

该工艺也是目前国内生产氟化钠的主要工艺，鼎盛公司可提供全套生产技术和技术服务。

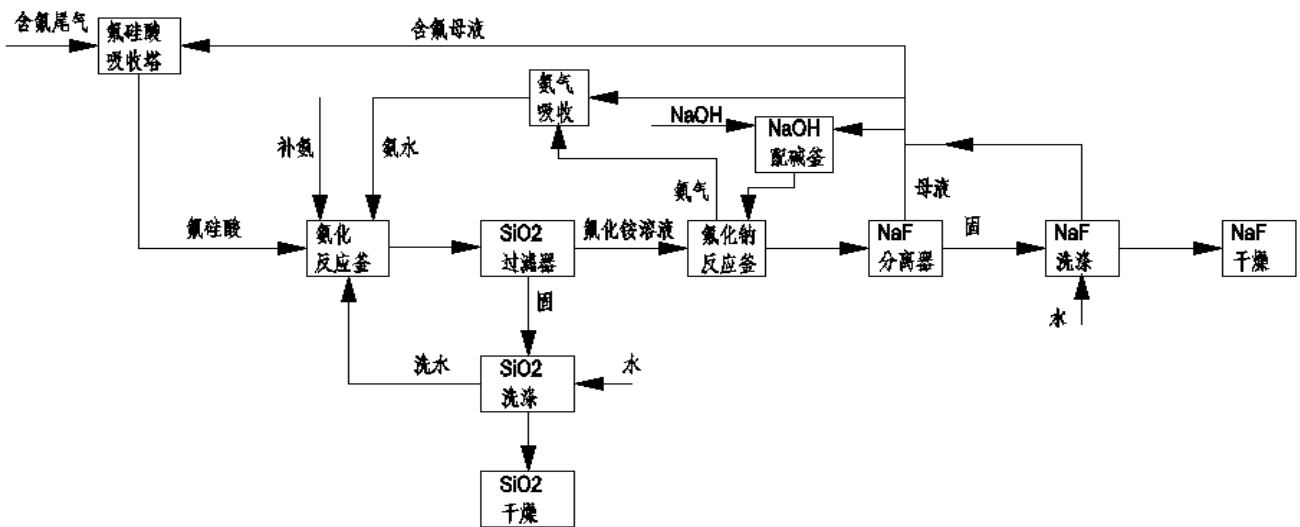
4、技术发展趋势

从氟化钠生产工艺的发展方向来看，以氟硅酸为原料的氟化钠生产工艺将成为主流。其中“3.4 氟硅酸钠纯碱法”由于成本低廉，产品质量好，已被行业所接受，将以其竞争优势逐步淘汰其它生产工艺。同时，衢州市鼎盛化工科技有限公司开发的“以磷肥副产氟硅酸氨化法生产氟化钠技术”也会得到一定的发展，该技术无污染，清洁工艺生产，工艺水全循环；适合磷肥厂含氟尾气处理后生产氟化钠产品。

其化学反应原理如下：



工艺流程图如下：



从氟化钠产品开发深度看，我国绝大多数氟化钠为工业级产品；医药级氟化钠、符合纤维光学和激光技术等新技术要求的高纯度氟化钠技术开发和生产，还处于起始阶段；随着技术的进步和应用领域的拓展，应该有较好的发展前景。

5、结语

- 5.1. 我国的氟化钠无论从工艺技术、产能产量都得了长足的发展；
- 5.2. 高纯度氟化钠产品的生产工艺技术还待进一步开发；
- 5.3. 衢州市鼎盛化工技术有限公司开发的氟化钠生产工艺技术值得在磷肥厂推广。

参考文献:

- 1、《无机盐工业手册》天津化工研究院等. 704~708 页
- 2、《晶体氟化钠的生产》彭爱国 云南化工 1995 年第 3 期 第 60 页